процессов осуществляется путем исследования состояний равновесия.

Несомненно, что квазистатический процесс является идеализированным представлением реальных процессов, но наиболее существенные черты реальных процессов выступают при таком подходе с особой отчетливостью. В этом проявляются преимущества рациональной научной абстракции.

Опыт показывает, что преобладающее большинство реальных процессов можно исследовать как процессы квазистатические.

В том случае, если реальные процессы протекают с большой скоростью (взрыв), непосредственное применение модели квазистатического процесса ко всей системе в целом невозможно. Однако можно посредством разбиения системы на ряд однородных областей свести исследование к задаче, поддающейся рассмотрению методами термодинамики.

В дальнейшем мы будем рассматривать **только** квазистатические процессы. В условиях квазистатического процесса исчезает необходимость различать внешние и внутренние потенциалы. Поэтому в (11.4) можно опустить индекс i у $P_k^{(i)}$ зная, что в уравнение подставляются потенциалы системы

$$dU = \sum_{k=1}^{n} P_k dx_k. \tag{11.7}$$

§ 12. Свойства внутренней энергии, количества теплоты и работы

Установим свойства, которыми обладают внутренняя энергия U, количество теплоты Q и работа A.

Заставим некоторую систему совершить круговой процесс, т. е. процесс, в результате которого система возвратится в первоначальное состояние. При переходе системы из данного состояния в бесконечно близкое, смежное с ним, внутренняя энергия системы изменится на величину dU. Полное изменение внутренней энергии системы в результате кругового процесса может быть представлено в виде линейного интеграла по замкнутому контуру:

$$\Delta U = \oint dU.$$

Привлечем теперь уравнение (4.2). В результате совершившегося процесса в системе не осталось никаких изменений. Следовательно, в конечном счете процесс сводится к взаимодействию между телами окружающей среды. Это значит, что уравнение принимает вид

$$\oint dU = 0 \tag{12.1}$$

и соответственно

$$\oint \sum_{k=1}^{n} dQ_k = 0.$$

Обсудим полученный результат.

Как известно, равенство нулю линейного интеграла по замкнутому контуру имеет место лишь в том случае, если подынтегральное выражение является полным дифференциалом некоторой функции. Следовательно, dU — полный дифференциал. Какое физическое свойство внутренней энергии отражается в этом утверждении?

Чтобы уяснить это, заставим систему перейти из некоторого состояния, в котором она обладает внутренней энергией U_1, в состояние с внутренней энергией U_2 и вычислим изменение внутренней энергии системы при этом переходе. Имеем

$$\Delta U = \int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1,$$

так как dU является полным дифференциалом. Но отсюда вытекает, что изменение внутренней энергии системы при переходе из одного состояния в другое полностью определяется значениями энергии в конечном и начальном состоянии и вовсе не зависит от тех промежуточных состояний, в которых система побывала при переходе. Следовательно, то значение внутренней энергии, которое приобретает система в конечном состоянии, совсем не зависит от того, каким путем она его достигла, а полностью определяется этим состоянием, т. е. теми значениями, которые приобретут координаты состояния системы.

Смысл этого вывода заключается в том, что внутренняя энергия системы U является однозначной функцией состояния

$$U = U(x_1, x_2, \ldots, x_n).$$

Таким образом, тот факт, что dU является полным дифференциалом, означает, что *внутренняя энергия системы есть функция состояния системы.*

Перейдем теперь к изучению свойств величин Q и A. Эти величины должны обладать одинаковыми свойствами, так как они определяют одни и те же физические эффекты и различаются только по знаку:

$$dQ_k = -dA_k.$$

Поэтому достаточно исследовать свойства одной из них. Рассмотрим вновь круговой процесс, совершаемый некоторой системой.

При круговом процессе, как это было установлено ранее,

$$\oint \sum_{k=1}^{n} dQ_k = 0.$$

Число слагаемых суммы конечно, поэтому можно изменить порядок суммирования и интегрирования:

$$\sum_{k=1}^{n} \oint dQ_k = 0. \qquad (12.2)$$

Проанализируем последнее выражение. Сумма нескольких слагаемых может обратиться в нуль в двух случаях:

1) когда одновременно каждое из слагаемых обращается в нуль, т. е.

$$\oint dQ_k = 0 \text{ при } k = 1, 2, \ldots, n;$$

2) когда отдельные слагаемые в нуль не обращаются, но их алгебраическая сумма равна нулю

$$\oint dQ_k \neq 0 \text{ при } k = 1, 2, \ldots, n, \text{ но } \sum_{k=1}^{n} \oint dQ_k = 0.$$

Оба эти случая физически возможны. Рассмотрим их подробнее на примере термодеформационной системы (т. е. системы, обладающей степенями свободы: тепловой и деформационной). Рассуждения удобно сопровождать рассмотрением процесса в pV-диаграмме.

Начнем с анализа первого случая. С этой целью рассмотрим процесс, для которого удовлетворяется условие

$$\oint dA = \oint p dV = 0.$$

Представим этот процесс в диаграмме pV (рис. 4). Переведем систему из начального состояния 1 в некоторое состояние 2. Очевидно, такой процесс (как и любой другой) можно осуществить, соответствующим образом комбинируя деформационные и тепловые воздействия (т. е. dA и dQ). При переходе из состояния 1 в состояние 2 совершается работа расширения. Она положительна, так как $dV > 0$. Эта работа графически изображается площадью, ограниченной отрезком кривой, изображающей процесс, двумя ординатами $11'$ и $22'$ и отрезком оси абсцисс, заключенном между этими ординатами. Аналитически она может быть представлена интегралом

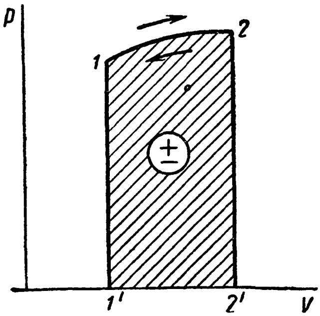

Рис. 4

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Для того чтобы получить в результате кругового процесса работу $A=0$, необходимо, чтобы его вторая часть представляла собой переход из состояния 2 в состояние 1 по тому же пути, что и при прямом переходе, но в обратном направлении. Тогда будет совершена работа, равная работе A_{12} по величине, но обратная ей по знаку, так как $dV<0$ (работа сжатия).

Графически эта работа изображается той же площадью, а аналитически определяется в виде

$$A_{21} = \int_{V_2}^{V_1} p dV = -A_{12}.$$

В конечном счете для полной работы цикла будем иметь

$$A = \oint p dV = \int\limits_{V_1}^{V_2} p dV + \int\limits_{V_2}^{V_1} p dV = 0.$$

Очевидно, вследствие $A + Q = 0$ должно быть также $Q = 0$.

В результате такого цикла не происходит преобразования энергии, хотя на отдельных участках цикла оно имело место, и, следовательно, во взаимодействующих телах не остается никаких изменений.

Рассматриваемый цикл не представляет интереса не только с практической точки зрения, но и в теоретическом отношении. При его анализе не удается вскрыть свойства работы A и количества теплоты Q, так как познание свойств физических величин возможно только в процессе их преобразования.

Переходим к анализу второго случая, а именно, цикла, при котором

$$\oint dQ \neq 0,$$

и соответственно

$$\oint dA \neq 0.$$

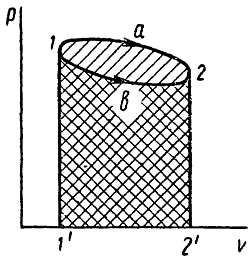

Рис. 5

Рассмотрим, как и в предыдущем случае, процесс в диаграмме pV.

Пусть начальное состояние системы изображается точкой *1*, а конечное — точкой 2 (рис. 5).

Переход системы из начального состояния в конечное может быть совершен при помощи различных процессов, которым отвечают различные сочетания деформационных и тепловых воздействий. Изобразим один из возможных процессов кривой *1a2*. Работа при переходе системы из состояния *1* в состояние *2* по пути *a* графически изображается площадью диаграммы *1a22′1′*, а аналитически определяется в виде

$$A_{1a2} = \int\limits_{\substack{V_1 \\ (a)}}^{V_2} p dV.$$

Как уже отмечалось, процесс *1a2* не является единственно возможным процессом перехода системы из состояния *1* в состояние *2* — таких процессов может быть бесконечное множество.

Допустим, что переход системы из состояния *1* в состояние *2* совершен по другому пути: *1b 2*. Применяя к этому случаю все приведенные выше рассуждения, получаем

$$A_{1b2} = \int\limits_{\substack{V_1 \\ (b)}}^{V_2} p\,dV.$$

Эта работа графически измеряется площадью диаграммы *1b 2 2′ 1′*.

Из диаграммы видно, что

$$A_{1a2} \neq A_{1b2}.$$

При нашем выборе пути перехода *1b 2*

$$A_{1a2} > A_{1b2}. \qquad (12.3)$$

Разность между ними измеряется площадью, ограниченной кривыми *1a 2* и *1b 2*.

Из приведенных нами рассуждений вытекает, что величина совершаемой работы существенно зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, т. е. от **процесса**, переводящего систему из начального в конечное состояние.

Покажем, что именно это обстоятельство отражено в не равенстве нулю линейного интеграла работы по круговому контуру.

Заставим систему совершить круговой процесс *1a 2b 1* и вычислим работу цикла

$$A = \oint p\,dV = \int\limits_{\substack{V_1 \\ (a)}}^{V_2} p\,dV + \int\limits_{\substack{V_2 \\ (b)}}^{V_1} p\,dV = A_{1a2} - A_{1b2} \neq 0.$$

Работа цикла A не равна нулю в силу неравенства (12.3). Итак, в общем случае

$$\oint dA \neq 0,$$

$$\oint dQ \neq 0.$$

Но если интеграл по замкнутому контуру не обращается в нуль, то это означает, что выражение, стоящее под знаком интеграла, не является полным дифференциалом. Следовательно, количества воздействия Q_k, а значит, и работа A_k не являются функциями состояния системы (функциями координат x_k), в противном случае круговые интегралы всегда обращались бы в нуль. Условимся отражать тот факт, что dQ_k и соответственно dA_k не являются полными дифференциалами, перечеркиванием знака дифференциала $đ$ ($đQ_k$, $đA_k$).

Чем же в таком случае определяется количество воздействия Q_k и работа A_k? Какое физическое свойство отражается в утверждении, что $đQ_k$ и $đA_k$ не полные дифференциалы?

Как ясно из предыдущего, интересующие нас свойства величин A и Q объясняются исключительно тем, что работа и количество теплоты (шире — все количества воздействия) зависят от характера процесса, переводящего систему из начального состояния в конечное.

Итак, тот факт, что $đA = pdV$ (соответственно $đQ = TdS$ или вообще $đQ_k = P_k dx_k$) не является полным дифференциалом, отражает зависимость работы (количества тепла и вообще количества воздействия) от процесса. Очевидно, можно сформулировать следующий вывод: количество теплоты и работы, которыми обменивается система с внешними телами при переходе из заданного начального состояния в конечное, полностью определяется процессом, при помощи которого осуществляется этот переход. Поэтому можно сказать, что *количество теплоты Q и работа A являются функциями процесса.*

В силу этого бессмысленно говорить о запасе теплоты или работы системы в данном состоянии. В каждом состоянии система обладает определенной внутренней энергией, и как она будет израсходована, зависит от тех внешних условий, при которых будет совершаться обмен энергии между системой и внешними телами.

§ 13. Характеристические функции

Рассмотрим систему, имеющую n степеней свободы. Каждой степени свободы отвечает координата и потенциал. Полное число термодинамических параметров